

University of Groningen

Eenvoudige Thiozwavelzuurcarbonzuren

Klaassens, Klaas Hinderikus

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1931

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Klaassens, K. H. (1931). *Eenvoudige Thiozwavelzuurcarbonzuren*. Noordhoff Uitgevers.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

SAMENVATTING DER RESULTATEN.

De *bereiding* der thiozwavelzuurcarbonzuren geschiedde door de gehalogeneerde zuren met natriumthiosulfaat te behandelen. Aldus werden de eerste drie termen van de α -thiozwavelzuurcarbonzuren verkregen, de eerste twee termen van de β -thiozwavelzuurcarbonzuren en het phenylthiozwavelzuurazijnzuur.

Tenslotte werd nog een dithiozwavelzuurcarbonzuur verkregen en wel het α , β -dithiozwavelzuurcarbonzuur, door omzetting van α , β -dibroompropionzuur met thiosulfaat.

thiozwavelzuurazijnzuur $S_2O_3H \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
 α -thiozwavelzuurpropionzuur $S_2O_3H \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$
 α -thiozwavelzuurboterzuur $S_2O_3H \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$
 β -thiozwavelzuurpropionzuur $S_2O_3H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
 β -thiozwavelzuurboterzuur $S_2O_3H \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
 α , β -dithiozwavelzuurpropionzuur $S_2O_3H \cdot CH_2 \cdot CH(S_2O_3H) \cdot CO_2H$
 phenylthiozwavelzuurazijnzuur $C_6H_5 \cdot CH(S_2O_3H) \cdot CO_2H$

Van al deze zuren was slechts de eenvoudigste vertegenwoordiger, het thiozwavelzuurazijnzuur, in de literatuur bekend.

Van het thiozwavelzuurazijnzuur werden enkele *esterzouten* bereid, van de formule: $S_2O_3Na \cdot CH_2 \cdot CO_2R$.

Enkele hiervan werden aan droge destillatie onderworpen; de ontstane dithioglycolesters, waarvan twee vormen met ver uiteenlopend kookpunt voorkwamen, werden met zuur verzeept.

Uit den hoogkokenden ester ontstond het reeds in de literatuur beschreven dithioglycolzuur met een smeltpunt van 107—108°, terwijl de laagkokende een vloeibaar dithioglycolzuur gaf, dat ook in een koudmakend mengsel van ijs en zout niet vast werd. Het vaste zuur geeft bij oxydatie volgens Claesson quantitatief sulfoazijnzuur; daarentegen wordt de zwavel van het vloeibare zuur voor 75% geoxydeerd tot zwavelzuur.

Het betreft hier dus waarschijnlijk een verschil in structuur.

De *afzondering* der thiozwavelzuurcarbonzuren gelukt niet met de metaalzouten, die, uitgezonderd het baryumzout van thiozwavelzuurazijnzuur, te goed oplossen in water. Daarom werd voor de isoleering van deze zuren steeds gebruik gemaakt van enkele alkaloiden. De alkaloidezouten, die zich gemakkelijk uit verdunnen

alcohol laten omkristalliseeren, werden met basen omgezet in de overeenkomstige metaalzouten.

De *bestendigheid* der thiozwavelzuurcarbonzuren is gering. De vrije zuren zijn in waterige neutrale of zure oplossing onbeperkten tijd houdbaar; worden ze echter bij kamertemperatuur ingedampt, dan worden ze ontleed.

De thiozwavelzuurcarbonzuren vertoonen dus hetzelfde verschijnsel als b.v. rhodaanwaterstof en isocyaanzuur.

Een aantal *zouten* werd bereid. Zeer mooi gekristalliseerd waren enkele alkaloidezouten; van de metaalzouten kristalliseerde alleen het thalliumzout van α -thiozwavelzuurboterzuur behoorlijk. Het methylesternatriumzout van thiozwavelzuurazijnzuur gaf door langzame verdamping van een geconcentreerde waterige oplossing goed gevormde rhombische kristallen.

De *optische splitsing* gelukte bij alle thiozwavelzuurcarbonzuren met een asymmetrisch koolstofatoom. De moleculaire rotatie werd voor de vrije zuren en voor hun baryumzouten bepaald. Van α -thiozwavelzuurpropionzuur werd zoowel de rechts- als de links-draaiende antipode verkregen.

Alleen het β -thiozwavelzuurboterzuur vertoonde bij neutralisatie draaiingsomkeering. De grootte van de moleculaire rotatie is zeer verschillend, zooals de onderstaande tabel aangeeft.

	$[M]_D$ zuur	$[M]_D$ zout
α -thiozwavelzuurpropionzuur	163	46
α -thiozwavelzuurboterzuur	99	26
phenylthiozwavelzuurazijnzuur	164	242
α , β -dithiozwavelzuurpropionzuur	1.5	2.45
β -thiozwavelzuurboterzuur	17.9	4.6

In zure oplossing *racemiseeren* de thiozwavelzuurcarbonzuren bij kamertemperatuur niet.

De verandering der optische rotatie door *loog* werd bij actief α -thiozwavelzuurpropionzuur, actief α -thiozwavelzuurboterzuur en actief phenylthiozwavelzuurazijnzuur nagegaan.

Bij de eerste twee zuren werd een stijging van de draaiing waargenomen, die later afnam en tenslotte nul werd; de draaiing

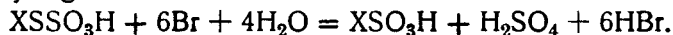
van het phenylthiozwavelzuurazijnzuur verminderde zeer snel en binnen twintig minuten was de oplossing inactief. De verklaring van de aanvankelijke stijging van de draaiing kan op de volgende manier gegeven worden.

Door alkali worden de thiozwavelzuurcarbonzuren omgezet in dithioverbindingen, die een grootere draaiing hebben. Alleen het actieve dithiodilactylzuur is in de literatuur bekend en dit zuur heeft inderdaad een zeer groote optische rotatie.

De dithioverbinding, die ontstaat uit phenylthiozwavelzuurazijnzuur, zal een kleinere optische draaiing vertoonen dan het thiozwavelzuurcarbonzuur. Dat de oplossingen tenslotte inactief worden, vindt zijn oorzaak in de racemisatie onder den invloed van de hydroxylionen.

In zure oplossing racemiseeren de thioverbindingen niet; wordt de alkalische oplossing namelijk aangezuurd, dan blijft de draaiing constant.

Over de *configuratie* der actieve zuren werden enkele beschouwingen gegeven. De regel van Winther, die een verband legt tusschen configuratie en oplosbaarheid der alkalioidezouten, werd bevestigd gevonden. De actieve thiozwavelzuurcarbonzuren werden tot de overeenkomstige sulfocarbonzuren geoxydeerd volgens de vergelijking:



De sulfocarbonzuren hebben dezelfde configuratie als de thiozwavelzuurcarbonzuren, waaruit ze door oxydatie ontstaan; de conclusies bleken overeen te stemmen met den regel van Levene.

Bij de *reacties* der thiozwavelzuren zijn er eenige, die zeer gevoelig zijn en ook karakteristiek.

In het bijzonder is de kleuring met alkali en de daarop aansluitende reactie met zuur en ferrichloride onderzocht.

Summary.

Thiosulphuricarboxylic acids were prepared by treating sodium-thiosulphate with halogenated carboxylic acids.

The first three terms of the α -thiosulphuricarboxylic acids, the first two terms of the β -thiosulphuricarboxylic acids, phenyl-thiosulphuricacetic acid and α , β -dithiosulphuricpropionic acid were obtained in the pure state.